

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

13.06.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 27 JUL 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月14日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第167139号

出願人

Applicant (s):

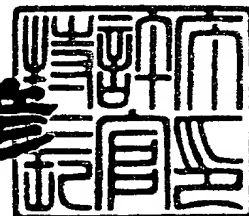
花王株式会社

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3054069

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP99-0185

【提出日】 平成11年 6月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C11D 3/04

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 杉山 陽一

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 北垣外 博士

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 高名 周治

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 高谷 仁

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 山口 修

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 山下 博之

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095832

    【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 050739

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9200353

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ベース顆粒群及び洗剤粒子群

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 水溶性ポリマー、(B) 被膜形成阻止剤及び (C) 被膜形成阻止剤以外の水溶性塩類を含有してなるスラリーを噴霧乾燥して得られる、界面活性剤含有量が 0～10 重量%の界面活性剤担持用ベース顆粒群。

【請求項 2】 ベース顆粒群を構成するベース顆粒の中の水溶性ポリマーと被膜形成阻止剤との重量比が、水溶性ポリマー／被膜形成阻止剤＝0.1～100 である請求項 1 記載のベース顆粒群。

【請求項 3】 スラリーが更に (D) 水不溶性無機物を含有してなる請求項 1 又は 2 記載のベース顆粒群。

【請求項 4】 被膜形成阻止剤がハロゲン化アルカリ金属塩である請求項 1～3 いずれか記載のベース顆粒群。

【請求項 5】 ベース顆粒の表面及び／又はその近傍に被膜形成阻止剤が存在する請求項 1～4 いずれか記載のベース顆粒群。

【請求項 6】 ベース顆粒中に被膜形成阻止剤が結晶として存在する請求項 1～5 いずれか記載のベース顆粒群。

【請求項 7】 少なくとも (A) 水溶性ポリマーとハロゲン化アルカリ金属塩とを含有してなるスラリーを噴霧乾燥して得られる、界面活性剤含有量が 0～10 重量%のベース顆粒群であって、該ベース顆粒群を構成するベース顆粒の中の水溶性ポリマーとハロゲン化アルカリ金属塩との重量比が、水溶性ポリマー／ハロゲン化アルカリ金属塩＝0.1～100 である界面活性剤担持用ベース顆粒群。

【請求項 8】 (A) 水溶性ポリマー、(B) 被膜形成阻止剤、(C) 被膜形成阻止剤以外の水溶性塩類を含有してなるスラリーであって、スラリー中の (B) 成分の溶解率が、得られるベース顆粒群の表面での被膜形成を阻止するのに十分な程度であるスラリーを噴霧乾燥する工程を有する、界面活性剤の含有量が 0～10 重量%の界面活性剤担持用ベース顆粒群の製法。

【請求項 9】 請求項 1～7 いずれか記載のベース顆粒群 100 重量部に対

し、界面活性剤が1～100重量部担持されてなる洗剤粒子群であって、平均粒径150～750 $\mu$ m、高密度500g/L以上の洗剤粒子群。

【請求項10】 洗剤粒子群が単核性である請求項9記載の洗剤粒子群。

【請求項11】 請求項9又は10記載の洗剤粒子群を含有してなる洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は界面活性剤担持用ベース顆粒群（以下、ベース顆粒群という）及び洗剤粒子群に関する。

【0002】

【従来の技術】

1980年代後半の粉末洗剤の高嵩密度化は、そのコンパクトさが輸送ないし持ち運び並びに収納性に大きく寄与するものであったため、現在ではコンパクト洗剤が主流を占めるようになっている。

高嵩密度洗剤の製法に関して数多くの検討がなされているが、そのひとつに噴霧乾燥して得られるベース顆粒群に界面活性剤を担持させるという技術がある。該技術は、皮脂汚れ等の洗浄性に優れる、常温で液状の非イオン界面活性剤を多量に配合しうる等の点にメリットがある。

【0003】

しかし、吸油能が低いベース顆粒では、洗浄性能を満足させるに十分な界面活性剤を吸油させた際に、界面活性剤のシミだし等が懸念されるし、シミだしを抑制するために表面改質剤を多量に用いることは、経済的見地より好ましくはない。このため、この技術を活用するには、ベース顆粒群の吸油能が極めて高いレベルにあることが必要となる。ベース顆粒群の吸油能を向上させる技術として、特開昭57-159898号公報及び特開昭60-262898号公報には、クラッチャーミックス中に存在する重炭酸ナトリウムの一部を噴霧乾燥中に炭酸ナトリウムに分解させて二酸化炭素を放出させることにより、ベース顆粒を膨張させて吸油能を向上させる技術が開示されている。しかしながら、この技術ではベー

ス顆粒が「ふくらむ」ので、嵩密度が低下するという問題や、重炭酸ナトリウムが洗剤中に残存するので、アルカリ剤として用いられている炭酸ナトリウムやケイ酸ナトリウムのアルカリ緩衝域（pH値）の低下を招き、皮脂汚れ洗浄性能等に悪影響を及ぼす等の問題があった。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って本発明は、コンパクト洗剤に用いるために十分な嵩密度を有した上で、更に吸油能が極めて大きいベース顆粒群を提供すること、及び該ベース顆粒群に界面活性剤が担持されてなる単核性洗剤粒子群を含有してなる洗剤粒子群を提供することを目的とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、

〔1〕（A）水溶性ポリマー、（B）被膜形成阻止剤及び（C）被膜形成阻止剤以外の水溶性塩類を含有してなるスラリーを噴霧乾燥して得られる、界面活性剤含有量が0～10重量%の界面活性剤担持用ベース顆粒群、

〔2〕少なくとも（A）水溶性ポリマーとハロゲン化アルカリ金属塩とを含有してなるスラリーを噴霧乾燥して得られる、界面活性剤含有量が0～10重量%のベース顆粒群であって、該ベース顆粒群を構成するベース顆粒の中の水溶性ポリマーとハロゲン化アルカリ金属塩との重量比が、水溶性ポリマー／ハロゲン化アルカリ金属塩＝0.1～100である界面活性剤担持用ベース顆粒群、

〔3〕（A）水溶性ポリマー、（B）被膜形成阻止剤、（C）被膜形成阻止剤以外の水溶性塩類を含有してなるスラリーであって、スラリー中の（B）成分の溶解率が、得られるベース顆粒群の表面での被膜形成を阻止するのに十分な程度であるスラリーを噴霧乾燥する工程を有する、界面活性剤の含有量が0～10重量%の界面活性剤担持用ベース顆粒群の製法、

〔4〕前記〔1〕又は〔2〕記載のベース顆粒群100重量部に対し、界面活性剤が1～100重量部担持されてなる洗剤粒子群であって、平均粒径150～750 $\mu$ m、嵩密度500g/L以上の洗剤粒子群、に関するものである。



【0006】

## 【発明の実施の形態】

## 1. ベース顆粒群

実質的に水溶性ポリマー、水溶性塩類及び水不溶性無機物といった洗浄ビルダー成分を含有してなる、界面活性剤含有量が低いスラリー、ペースト、水溶液等（以下、本発明においてスラリーという）を噴霧乾燥して得られるベース顆粒群は、基剤の有する比表面積やベース顆粒中の細孔体積から見積もられる吸油能（期待値）に比べ、極めて低い吸油能しか発現していなかった。そこで、本発明者はその原因について検討したところ、ベース顆粒の粒子強度を確保する成分である水溶性ポリマー成分が、噴霧乾燥過程においてベース顆粒表面及びその近傍に偏在する傾向にあること、そしてその結果、ベース顆粒表面に水溶性ポリマーと水溶性塩類からなる非晶質の被膜が形成されていることを明らかにした。このことから、本発明者は、かかるベース顆粒は、油状物質である界面活性剤を担持・吸油するには不適切な表面状態となっており、ベース顆粒が本来有する吸油能を発現しきれていなかったものと考えた。本発明者は、噴霧乾燥の過程及びベース顆粒に関してさらに検討した結果、ある種の物質に被膜形成阻止能が存在すること、これをスラリーに含有させることによって、噴霧乾燥して得られたベース顆粒の表面に被膜が形成されないか、又は形成されたとしてもその厚みが薄くなること、そしてその結果、得られたベース顆粒の表面状態を、界面活性剤を担持・吸油しやすい状態にできることを見出した。

【0007】

本発明のベース顆粒群はベース顆粒の集合体であり、界面活性剤含有量が0～10重量%である。ここで、界面活性剤を含有してなるスラリーを噴霧乾燥してベース顆粒を製造する場合、得られるベース顆粒の表面に被膜が形成される傾向があるため、結果としてベース顆粒群の吸油能が低下する可能性がある。したがって、かかる観点からは、界面活性剤のベース顆粒群中の含有量はより少ない方が好ましく、むしろ界面活性剤を存在させないのが好ましい。

一方、スラリー中へ界面活性剤を添加することにより、噴霧乾燥時の乾燥効率が向上するという利点もある。したがって、かかる観点からは、界面活性剤をベ

ース顆粒群中に配合させる方が好ましい。以上のことから、界面活性剤のベース顆粒群中の含有量は 0～5 重量%がより好ましく、0～3 重量%が特に好ましい。

ここでいう界面活性剤の例として、ベース顆粒群に担持される界面活性剤が挙げられる。

#### 【0008】

本発明のベース顆粒群の嵩密度としては、ベース顆粒の単核性を維持したまま界面活性剤を担持させ、コンパクト洗剤として必要な嵩密度を有するために 400～1000 g/L が好ましく、450～800 g/L がより好ましく、500～650 g/L が最も好ましい。また、ベース顆粒群の平均粒径としては、150～500  $\mu\text{m}$  が好ましく、180～300  $\mu\text{m}$  がより好ましい。また、ベース顆粒群は、低温領域での皮脂汚れに効果のある、融点が 40℃以下の非イオン界面活性剤を多量に担持できる。このようなベース顆粒群の、非イオン界面活性剤滴下法による吸油能は、0.25 g/g 以上が好ましく、0.30 g/g 以上がより好ましく、0.35 g/g 以上が更に好ましく、0.40 g/g が最も好ましい。

#### 【0009】

本発明のベース顆粒群においては、界面活性剤の担持・吸油のしやすさの点でベース顆粒の表面及び／又はその近傍に被膜形成阻止剤が存在していることが好ましい。ベース顆粒表面及び／又はその近傍に被膜形成阻止剤が存在しているかどうかは、走査型電子顕微鏡（SEM）観察や、エネルギー分散型X線分光法（EDS）等によってベース顆粒群を分析することによって知ることができる。

#### 【0010】

本発明のベース顆粒群において、ベース顆粒での被膜形成阻止効果をより高めるため、ベース顆粒中に被膜形成阻止剤を結晶として存在させることが好ましい。

#### 【0011】

被膜形成阻止剤が結晶として存在するとは、ベース顆粒群のX線粉末回折分析を行った際に、被膜形成阻止剤のピークが検出されることをいう。洗剤に配合す

る水溶性塩類として一般的に用いられる炭酸ナトリウムや硫酸ナトリウム等は、水溶性ポリマーと相溶しやすく、非晶質化しやすい。他方、ハロゲン化アルカリ金属塩は結晶性が高いため、ハロゲン化アルカリ金属塩は単独で結晶化し、通常、本発明におけるベース顆粒中で結晶として存在する。このことから、被膜形成阻止剤としてハロゲン化アルカリ金属塩を用いることが好ましい。

#### 【0012】

##### (A) 成分

(A) 成分の水溶性ポリマーとしては、洗浄性能向上及び／又はベース顆粒の粒子強度向上の効果があるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、カルボン酸系ポリマー、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリグリオキシル酸塩、ポリアスパラギン酸塩等のアミノカルボン酸系のポリマー、可溶性澱粉、糖類等からなる群より選ばれる一種以上が好ましいものとして例示でき、中でもカルボン酸系ポリマーがより好ましい。

カルボン酸系ポリマーの中で、アクリル酸-マレイン酸コポリマーの塩 (Na、K、NH<sub>4</sub> 等) とポリアクリル酸塩 (Na、K、NH<sub>4</sub> 等) が特に優れている。取り分け、分子量が1千～10万のものが好ましく、2千～8万のものがさらに好ましく、5千～5万のものが特に好ましい。

#### 【0013】

水溶性ポリマーのベース顆粒群中の含有量は2～20重量%が好ましく、4～12重量%がより好ましく、5～9重量%が最も好ましい。この範囲であると、ベース顆粒は粒子強度が十分高いものとなり、また、洗剤組成物の溶解性の点でも好ましい。

#### 【0014】

##### (B) 成分

(B) 成分の被膜形成阻止剤とは、(A) 水溶性ポリマー、(C) 被膜形成阻止剤以外の水溶性塩類、必要に応じて (D) 水不溶性無機物からなるスラリーに添加することにより、該スラリーの乾燥時間を短縮できる機能を有する物質 (乾燥促進剤ともいえる) である。また被膜形成阻止剤は、それを該スラリーに含有させることにより、乾燥粒子の表面を荒らさせるもしくは不連続にさせる機能を

有しており、ベース顆粒の表面状態を界面活性剤を担持・吸油しやすい状態にする物質である。被膜形成阻止剤は、(A)成分、(C)成分、必要に応じて(D)成分からなるスラリーを遠赤外線水分計(例えば島津製作所(株)製:EB-340MOC形)にて薄膜乾燥(スラリー3gを試料皿に均一に乗せて加熱し、スラリー水分50重量%から3重量%まで乾燥して薄膜を形成する乾燥方法)する際の乾燥に要する時間(乾燥時間)を被膜形成阻止剤を含有していない場合に比べて短縮することから確認される。また、乾燥に際しては、定率乾燥期間が長く、減率乾燥期間が短いものほど好ましい。更に形成された薄膜をSEM観察した際、薄膜表面が荒れているもしくは不連続になっているものほど好ましい。

#### 【0015】

被膜形成阻止剤としては、例えば、塩化物、臭化物、沃化物、弗化物のナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等のハロゲン化アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩等からなる群より選ばれる一種以上が挙げられるが、洗剤粒子群の保存安定性等の点から塩化物が好ましく、また洗浄性能に与える影響から、アルカリ金属塩が好ましく、中でも経済的見地より塩化ナトリウムが特に好ましい。

#### 【0016】

かかるハロゲン化物を被膜形成阻止剤として使用する場合は、最終的にベース顆粒中にハロゲン化物として存在すればよく、その生成方法或いは添加方法は限定されないが、該当するハロゲン化物そのものをスラリーに配合することが特に好ましい。それ以外の方法としては、塩酸等の含ハロゲン化合物をスラリーに配合して、スラリー中で塩交換等の反応を行うことにより、最終的に所望の含ハロゲン化合物をベース顆粒中に生成させてもよい。この場合において、例えば、塩酸と水酸化ナトリウムとの組み合わせ、塩酸と炭酸ナトリウムとの組み合わせが挙げられる。

#### 【0017】

被膜形成阻止剤のベース顆粒群中の含有量は、十分な被膜形成阻止効果と洗浄性能の点から、0.2~20重量%が好ましく、1~12重量%が更に好ましく、2~8重量%が特に好ましい。

## 【0018】

ベース顆粒群を構成するベース顆粒の中の水溶性ポリマーと被膜形成阻止剤との重量比は、水溶性ポリマー／被膜形成阻止剤＝0.1～100が好ましく、0.3～12が更に好ましく、0.6～4.5が特に好ましい。ベース顆粒中での該重量比が100以下であれば、ベース顆粒表面の被膜形成を阻止することができ、それによりベース顆粒群の吸油能の向上を図ることができるため、好ましい。また、該重量比が0.1以上であれば、ベース顆粒の粒子強度を十分な程度確保することができるため、好ましい。

## 【0019】

## (C) 成分

(C) 成分である、被膜形成阻止剤以外の水溶性塩類としては、炭酸根、炭酸水素根、硫酸根、亜硫酸根、硫酸水素根、リン酸根等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩などの水溶性の無機塩類や、クエン酸塩やフマル酸塩等の低分子量の水溶性有機酸塩類を挙げることができる。これらの中で、炭酸根、硫酸根、亜硫酸根を有する塩類が好ましい。(C) 成分は単独成分からなっているても、複数成分から構成されていても良い。

## 【0020】

ここで、炭酸ナトリウムは洗濯液中で好適なpH緩衝領域を示すアルカリ剤として好ましい。また、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム等の解離度の高い塩類は、洗濯液のイオン強度を高め、皮脂汚れ洗浄等に好適に作用する。また、亜硫酸根は水道水中に含有されている次亜塩素イオンを還元し、酵素や香料等の洗剤成分の、次亜塩素イオンによる酸化劣化を防止する効果がある。また、トリポリリン酸ナトリウムも(C)成分として使用可能である。

## 【0021】

低分子量の水溶性有機酸塩類としては、クエン酸塩、フマル酸塩等のカルボン酸塩が挙げられるが、金属イオン封鎖能を期待して $pKCa^{2+}$ が大きく、及び／又はカチオン交換容量の大きい基剤が好ましい。具体的には、洗浄力の点からメチルイミノジ酢酸塩、イミノジコハク酸塩、エチレンジアミンジコハク酸塩、タウリンジ酢酸塩、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸塩、 $\beta$ -アラニンジ酢酸塩、ヒ

ドロキシイミノジコハク酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、グルタミン酸ジ酢酸塩、アスパラギンジ酢酸塩、セリンジ酢酸塩が好ましいものとして挙げられる。

【0022】

また、硫酸根、亜硫酸根等の炭酸根とは異なる陰イオンや、カリウムやアンモニウム等のナトリウムとは異なる陽イオンをベース顆粒中に混在させると、水中での非ペースト形成性の点で効果がある。

【0023】

水溶性塩類のベース顆粒群中の含有量は、5～75重量%が好ましく、10～70重量%がより好ましく、20～60重量%が最も好ましい。これらの範囲内であれば、ベース顆粒は粒子強度が十分高いものとなり、また、洗剤粒子群の溶解性の点でも好ましい。

【0024】

(D) 成分

(D) 成分の水不溶性無機物としては、一次粒子の平均粒径が0.1～20  $\mu$ mのものが好ましく、0.5～10  $\mu$ mのものがより好ましい。例えば結晶性アルミノケイ酸塩、非晶質アルミノケイ酸塩、二酸化ケイ素、水和ケイ酸化合物、パーライト、ベントナイト等の粘土化合物等が挙げられ、洗浄能力や洗剤の未溶解残留物の発生を促さない理由等から、結晶性アルミノケイ酸塩が好ましい。

結晶性アルミノケイ酸塩として好適なものは、A型ゼオライト（例えば、商品名：「トヨビルダー」；東ソー（株）社製）であり、金属イオン封鎖能及び経済性の点でも好ましい。ここで、A型ゼオライトの、JIS K 5101法による吸油能の値は40～50 mL/100 gであることが好ましい。その他、P型（例えば、商品名：「Doucil A24」、「ZSE064」等；いずれもCrosfield 社製；吸油能60～150 mL/100 g）、X型（例えば、商品名：「WessalithXD」；Degussa 社製；吸油能80～100 mL/100 g）、国際公開第98/42622号パンフレットに記載のハイブリッドゼオライトも好適な結晶性アルミノケイ酸塩として挙げられる。

【0025】

非晶質アルミノケイ酸塩としては、長期間の保存を経ても高い溶解性を維持す

る（変質しない）観点から、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が好ましくは 5.0 以下、より好ましくは 4.0 以下、更に好ましくは 3.3 以下のものが好ましく、例えば特開平 6-179899 号公報第 12 欄第 12 行～第 13 欄第 1 行、第 17 欄第 34 行～第 19 欄第 17 行に記載のものが挙げられ、中でも、水銀ポロシメータ（島津製作所（株）製「SHIMADZU 製ポアサイザ 9320」）で測定される孔径 0.015～0.5  $\mu\text{m}$  の容積が 0～0.7 mL/g、孔径 0.5～2  $\mu\text{m}$  の容積が 0.30 mL/g 以上のものが好適である。（D）成分は単独成分からなっているとしても、複数成分から構成されていても良い。

水不溶性無機物のベース顆粒群中の含有量は、20～90 重量％が好ましく、20～75 重量％がより好ましく、25～70 重量％が最も好ましい。この範囲であれば、粒子強度や溶解性に優れるベース顆粒が得られる。

【0026】

洗浄性能やベース顆粒内部の吸油部位向上の観点から、（D）水不溶性無機物をさらに含有してなるベース顆粒群が好ましい。

【0027】

また、ベース顆粒中にはかかる成分以外のもの、例えば、界面活性剤や、洗剤組成物に好適な蛍光染料、顔料、染料等の補助成分を含んでも構わない。また、ベース顆粒中の水分量は赤外線水分計で 1～10 重量％が好ましく、1.5～8 重量％がより好ましく、2～6 重量％が更に好ましく、2～5 重量％が最も好ましい。

【0028】

本発明のベース顆粒群の具体的な態様を次に示す。

態様〔1〕：（A）水溶性ポリマー、（B）被膜形成阻止剤及び（C）被膜形成阻止剤以外の水溶性塩類を含有してなるスラリーを噴霧乾燥して得られる、界面活性剤含有量が 0～10 重量％のベース顆粒群。

態様〔2〕：少なくとも（A）水溶性ポリマーとハロゲン化アルカリ金属塩とを含有してなるスラリーを噴霧乾燥して得られる、界面活性剤含有量が 0～10 重量％のベース顆粒群であって、該ベース顆粒群を構成するベース顆粒の中の水溶性ポリマーとハロゲン化アルカリ金属塩との重量比が、水溶性ポリマー／ハロゲ

ン化アルカリ金属塩 = 0.1 ~ 100 であるベース顆粒群。

態様〔1〕のベース顆粒群は、(A) ~ (C) の各成分を含有してなるスラリーから得られる態様であり、態様〔2〕のベース顆粒群は、(A) 成分及び (B) 成分の好適例であるハロゲン化アルカリ金属塩を少なくとも含有してなるスラリーから得られる態様である。両態様におけるスラリーにおいて、さらに (D) 成分を含有していても良い。

【0029】

## 2. 洗剤粒子群及び洗剤組成物

本発明における洗剤粒子とは、好ましくは界面活性剤及びビルダー等を含有してなる粒子をいい、本発明における洗剤粒子群とはその集合体をいう。そして本発明の洗剤粒子群は単核性洗剤粒子群、又は多核性洗剤粒子群のいずれの態様もとる得るが、好ましくは単核性洗剤粒子群である。ここで、洗剤粒子群は、本発明のベース顆粒群 100 重量部に対し、界面活性剤が 1 ~ 100 重量部担持されてなるものであり、該洗剤粒子群の平均粒径は 150 ~ 750  $\mu\text{m}$ 、嵩密度は 500 g/L 以上である。

【0030】

界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が好ましい。陰イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤は単独で用いることもできるが、両者を混合して用いるのがより好ましい。また、両性界面活性剤や陽イオン界面活性剤を目的に合わせ併用することもできる。また、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の陰イオン界面活性剤を洗剤粒子群中に 5 ~ 25 重量% 配合すると、水中での非ペースト形成性の点で効果が発揮される。

【0031】

本発明の洗剤粒子群の平均粒径は、溶解性、粉の感觸及び保存安定性の点から 150 ~ 750  $\mu\text{m}$  が好ましく、200 ~ 450  $\mu\text{m}$  がより好ましく、220 ~ 350  $\mu\text{m}$  が特に好ましい。また、輸送や収納性の観点や溶解性の観点から、その嵩密度は 500 ~ 1200 g/L が好ましく、600 ~ 900 g/L がより好ましく、650 ~ 800 g/L が特に好ましい。

【0032】



本発明における洗剤組成物は上述の洗剤粒子群を含有してなる組成物であり、さらに該洗剤粒子群以外に別途添加された洗剤成分（例えば、ビルダー顆粒、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤等）を含有してなる組成物である。

#### 【0033】

洗剤組成物中の洗剤粒子群の含有量は、洗浄力の点から50重量%以上が好ましく、60重量%以上がより好ましく、70重量%以上がさらに好ましく、80重量%以上が特に好ましい。

#### 【0034】

### 3. ベース顆粒群の製法

本発明のベース顆粒群は、(A) 水溶性ポリマー、(B) 被膜形成阻止剤、(C) 被膜形成阻止剤以外の水溶性塩類を含有してなるスラリーであって、スラリー中の(B)成分の溶解率が、得られるベース顆粒群の表面での被膜形成を阻止するのに十分な程度であるスラリーを噴霧乾燥する工程を有する製法により得ることができる。かかる製法の具体例としては、次に示す工程(a)、(b)を含む製法が挙げられる。なお、態様[2]のベース顆粒群もかかる製法に準じて製造することができる。

#### 【0035】

#### <工程(a)>

工程(a)は所定の成分を含有してなるスラリーを調製する工程であり、得られるスラリーの性状はポンプ送液が可能で非硬化性のものが好ましい。

被膜形成阻止剤の溶解率は、得られるベース顆粒群の表面での被膜形成を阻止するのに十分な程度とする。例えば、後述の工程(b)（乾燥工程）で得られるベース顆粒群の顆粒構造が、その表面及び／又はその近傍に被膜形成阻止剤が存在するという好ましい構造となるためには、その乾燥工程において被膜形成阻止剤が水分の蒸発に伴って粒子表面に移動することが望まれる。そのためには、スラリー中の水溶性ポリマーとスラリーに溶解している被膜形成阻止剤との重量比（水溶性ポリマー／被膜形成阻止剤）は100以下が好ましく、0.15～100がより好ましく、0.3～12が更に好ましく、0.6～4.5が特に好まし

い。被膜形成を抑制する観点から該重量比は 1 0 0 以下が好ましく、界面活性剤やビルダー等の他の成分を所定量以上配合する観点から該重量比は 0. 1 5 以上が好ましい。また、被膜形成阻止剤の溶解率が好ましくは 6 0 重量%以上、より好ましくは 7 0 重量%以上、更に好ましくは 8 5 重量%以上、特に好ましくは 9 0 重量%以上のスラリーを調製する。そのためのスラリー中の水分量は好ましくは 3 0 ~ 7 0 重量%、より好ましくは 3 5 ~ 6 0 重量%、最も好ましくは 4 0 ~ 5 5 重量%である。

#### 【0 0 3 6】

スラリー中の被膜形成阻止剤の溶解率は公知の分析手法を組み合わせて利用することによって測定可能である。例えば、スラリーを減圧濾過し、濾液中の水分濃度 (P %) を遠赤外線ヒータ式水分計 (島津製作所 (株) 製) 等で測定する。更に濾液中の被膜形成阻止剤濃度 (S %) をイオンクロマトグラフィー等で求める。スラリー水分を (Q %) とし、スラリー中の被膜形成阻止剤の濃度を (T %) とすると、次式によって被膜形成阻止剤の溶解率が算出される。

$$\text{溶解率 (\%)} = (100 \times S \times Q) / (P \times T)$$

但し、算出される上記溶解率が 1 0 0 % を超える場合は、溶解率は 1 0 0 % とする。

#### 【0 0 3 7】

スラリー中の各成分の溶解量は、スラリーの水分量、スラリー成分の配合の順序、スラリー温度及びベース顆粒群中の各成分の所望の含有量に応じて適宜設定することができる。

スラリー温度は、水溶性成分 (A、B、C) の溶解性及びポンプ送液性の点で好ましくは 3 0 ~ 8 0 °C であり、さらに好ましくは 3 5 ~ 7 5 °C である。

#### 【0 0 3 8】

スラリーの調製方法として、成分の添加方法、順序については、状況に応じて適宜可変である。例えば、最初に水の全て又は殆ど全てを混合槽に加え、好ましくは水温が設定温度に、好ましくは 3 0 ~ 4 5 °C にほぼ到達した後に、他の成分を逐次又は同時に添加する。通常の添加順序としては、最初に液状成分を添加し、その後に水溶性の粉体原料を添加する。また、染料等の少量の補助成分も添加

する。最後に水不溶性成分を添加する。その際に、混合効率を向上させる目的で、水不溶性成分を2回以上に分割して添加してもよい。また、粉体原料を予め混合し、その混合物を水性媒体中に添加してもよい。

#### 【0039】

被膜形成阻止剤は、被膜形成を阻止するに十分な程度の溶解率を確保している限り、最初に添加しても最後に添加しても分割して添加しても良い。ここで、(C)成分として硫酸ナトリウム及び炭酸ナトリウムを配合し、被膜形成阻止剤として塩化ナトリウムを用いる場合においては、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウムの順に加えると、ベース顆粒群の吸油能をさらに向上させることができるため、好ましい。これは、塩化ナトリウムが硫酸ナトリウムと炭酸ナトリウムとの飽和溶液に溶解することにより、硫酸ナトリウムと炭酸ナトリウムとの複塩であるバーカイトの微細結晶が析出し、その結果、ベース顆粒内部の吸油サイトを増大させるという効果が発揮されるからである。また、塩化ナトリウムを使用する場合は、必ずしも塩化ナトリウムとして添加する必要は全くなく、溶解してスラリー中に塩素イオン、ナトリウムイオンを溶出する化合物、例えば、塩酸と水酸化ナトリウムとの組み合わせ、塩酸と炭酸ナトリウムとの組み合わせ等を添加してもかまわない。というのは、スラリー中に十分な塩素イオン及びナトリウムイオンが存在していれば、乾燥工程で塩化ナトリウムが表面に結晶として析出してくるからである。最終的に均質なスラリーを得るために、スラリー中に全成分を添加した後に、好ましくは10分以上、さらに好ましくは30分以上混合する。

#### 【0040】

#### <工程(b)>

工程(b)では、工程(a)で調製されたスラリーの噴霧乾燥を行う。噴霧乾燥塔としては、熱効率や、ベース顆粒群の粒子強度が向上することから向流塔がより好ましい。スラリーの微粒化装置としては、所望の平均粒径を得るために、圧力噴霧ノズルが特に好ましい。

乾燥塔に供給されるガスの温度は生産性、製造し易さの点で、好ましくは150～300℃、より好ましくは170～250℃である。また、乾燥塔より排出

されるガスの温度は乾燥塔の熱効率の点で、好ましくは70～130℃、より好ましくは80～120℃である。

#### 【0041】

スラリーに被膜形成阻止剤を配合し、そしてそのスラリーを噴霧乾燥することにより、得られるベース顆粒群の表面及び／又はその近傍に被膜形成阻止剤を存在させたり、ベース顆粒中に被膜形成阻止剤を結晶として存在させることができる。

#### 【0042】

さらに、洗剤粒子群は、本発明のベース顆粒群に対し、界面活性剤を担持させる工程(c)を経て製造される。

#### <工程(c)>

ベース顆粒群に担持される界面活性剤の量は、洗浄力を発揮させる点から、ベース顆粒群100重量部に対して1～100重量部が好ましく、20～80重量部がより好ましく、30～70重量部がさらに好ましく、35～65重量部が特に好ましい。ここで、陰イオン界面活性剤の担持量はベース顆粒群100重量部に対して1～60重量部が好ましく、1～50重量部がより好ましく、3～40重量部が特に好ましい。非イオン界面活性剤の担持量はベース顆粒群100重量部に対して1～45重量部が好ましく、1～35重量部がより好ましく、4～25重量部が好ましい。また、両性界面活性剤や陽イオン界面活性剤を目的に合わせて併用することもできる。ここでいう界面活性剤の担持量とは、工程(a)でのスラリー調製時に界面活性剤が添加されていても、その界面活性剤の添加量を含まないものである。

#### 【0043】

前記非イオン界面活性剤の融点は、好ましくは40℃以下、さらに好ましくは30℃以下、特に好ましく25℃以下、その中でも好ましくは22℃以下のものであり、例えば、ポリオキシアルキレンアルキル(炭素数10～16)(フェニル)エーテル、アルキル(炭素数8～16)ポリグリコシド、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸(炭素数10～18)エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸(炭素数10～18)エステル、ポリオキシエチレンポリオキシ

プロピレンブロックポリマー、ポリオキシアルキレンアルキロール（脂肪酸）（炭素数 10～18）アミドが好ましいものとして例示される。陰イオン界面活性剤としては、炭素数 10～18 のアルコールの硫酸エステル塩、炭素数 8～20 のアルコールのアルコキシ化物の硫酸エステル塩、アルキル（炭素数 10～18）ベンゼンスルホン酸塩、パラフィン（炭素数 10～18）スルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィン（炭素数 10～16）スルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸（炭素数 10～18）塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸（炭素数 10～18）アルキルエステル塩又は脂肪酸塩が好ましい。本発明では特に、アルキル鎖の炭素数が 10～14 の、より好ましくは 12～14 の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましく、対イオンとしては、アルカリ金属類やアミン類が好ましく、特にナトリウムイオン及び／又はカリウムイオン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンが好ましい。

#### 【0044】

ベース顆粒群へ界面活性剤を担持させる方法としては、例えば、回分式や連続式の混合機を用いて、ベース顆粒群と界面活性剤とを混合する方法が挙げられる。ここで、回分式で行う場合は、混合機への仕込み方法は、（１）混合機に先ずベース顆粒群を仕込んだ後、界面活性剤を添加する、（２）混合機にベース顆粒群と、界面活性剤を少量ずつ仕込む、（３）ベース顆粒群の一部を混合機に仕込んだ後、残りのベース顆粒群と界面活性剤とを少量ずつ仕込む、等の方法をとることができる。

これらの方法の中で、特に上記（１）において、界面活性剤は液体状態で添加することが好ましく、液体状態の界面活性剤を噴霧して供給することがさらに好ましい。かかる添加方法によれば、ベース顆粒の単核性を維持しつつ、洗剤粒子群を製造することができるため、好ましい。

#### 【0045】

本発明の洗剤粒子群は、溶解性の観点より単核性洗剤粒子群であることが好ましい。

工程（c）を経て得られる洗剤粒子群の単核性を表す指標として、次式で定義される粒子成長度を用いることができる。本発明における単核性洗剤粒子群は、

粒子成長度が好ましくは 1.5 以下、より好ましくは 1.3 以下である。

粒子成長度 = (最終の洗剤粒子群の平均粒径) / (ベース顆粒群の平均粒径)

ここで、最終の洗剤粒子群とは、工程 (c) 後の洗剤粒子群の平均粒径、又は該粒子群に表面改質処理を施した洗剤粒子群のことをいう。

【0046】

単核性粒子は、下記 (α) 法、(β) 法、(γ) 法のうち少なくとも一つの方法により確認できる。

(α) 法：洗剤粒子群の平均粒径付近から任意にサンプリングした洗剤粒子を切断し、洗剤粒子内におけるベース顆粒の有無及びその個数を SEM で観察することによって洗剤粒子の単核性を確認する方法。本発明の洗剤粒子群に含有される洗剤粒子は、ベース顆粒を核としてなる単核性の洗剤粒子であることがわかる。

(β) 法：洗剤粒子内のベース顆粒中の水溶性ポリマーを溶解しない有機溶媒（例えば、ベース顆粒中に、水溶性ポリマーとしてポリアクリル酸塩、界面活性剤として陰イオン界面活性剤 (LAS) や非イオン界面活性剤が存在する場合、エタノールを好適に用いることができる）により、洗剤粒子中の有機溶媒可溶分を抽出し、その後の有機溶媒不溶分を SEM 観察によって観察する方法。即ち、1 個の洗剤粒子を上記有機溶媒で処理して得た有機溶媒不溶分に 1 個のベース顆粒が存在する場合、単核性の洗剤粒子であることがわかる。

(γ) 法：樹脂で包埋した洗剤粒子の切断面の 2 次元の元素分布を EDS や EPMA によって検出することによって洗剤粒子の単核性を確認する方法。

【0047】

界面活性剤の中で、例えば、50～90℃において昇温しても固体あるいはペースト状で存在するものについては、これらを予め、粘性の低い非イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤水溶液や、又は水中に分散又は溶解させて界面活性剤の混合液又は水溶液を調製し、該混合液又は水溶液の形態でベース顆粒群に添加すれば良い。この方法により、固体あるいはペースト状で存在する界面活性剤をも容易にベース顆粒群に添加することができ、更に単核性洗剤粒子群の製造に有利である。粘性の低い界面活性剤又は水と固体あるいはペースト状の界面活性剤の混合比率は、得られる混合液又は水溶液が噴霧可能である粘度範囲であれば好

ましい。

上記混合液の製法は、例えば、粘性の低い界面活性剤又は水に固体あるいはペースト状の界面活性剤を投入して混合する方法や、粘性の低い界面活性剤中又は水中で界面活性剤の酸前駆体、例えば、陰イオン界面活性剤の酸前駆体をアルカリ剤（例えば苛性ソーダ水溶液や苛性カリ水溶液）で中和することにより界面活性剤混合液を調製してもよい。

#### 【0048】

また、この工程において、界面活性剤の添加前、界面活性剤の添加と同時、界面活性剤の添加途中、または界面活性剤添加後に陰イオン界面活性剤の酸前駆体を添加することも可能である。陰イオン界面活性剤の酸前駆体を添加することで、界面活性剤の高配合化、ベース顆粒群の吸油能コントロール及び洗剤粒子群の非イオン界面活性剤のシミ出し抑制、流動性等の物性・品質の向上が可能となる。

#### 【0049】

本発明で用いることのできる陰イオン界面活性剤の酸前駆体としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸、アルキル又はアルケニル硫酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸、 $\alpha$ -スルホン化脂肪酸、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸、脂肪酸等が挙げられる。脂肪酸を界面活性剤の添加後に添加することが洗剤粒子群の流動性向上の観点より特に好ましい。

陰イオン界面活性剤の酸前駆体の使用量は、ベース顆粒群 100 重量部に対して 0.5～30 重量部が好ましく、1～20 重量部がより好ましく、1～10 重量部がさらに好ましく、1～5 重量部が特に好ましい。なお、該酸前駆体の使用量は、本発明における界面活性剤の量には算入しない。陰イオン界面活性剤の酸前駆体の使用量はこの範囲において、洗剤粒子群中の粒子の単核性が維持される傾向にあり、従って良好な高速溶解性を呈する。また、陰イオン界面活性剤の酸前駆体の添加方法としては、常温で液体のものは噴霧して供給することが好ましく、常温で固体のものは粉末として添加してもよく、溶融させた後噴霧して供給してもよい。ただし、粉末で添加する場合は、粉末が溶融する温度まで混合機中

の洗剤粒子群の温度を昇温するのが好ましい。

【0050】

工程(c)で好ましく用いられる装置としては、単核性洗剤粒子を多く含有する洗剤粒子群を製造する観点からベース顆粒に強い剪断力がかかりにくい(ベース顆粒を崩壊させにくい)装置であり、界面活性剤の分散効率の観点から混合効率のよい装置が好ましい。特に好ましい混合機としては、横型の混合槽で円筒の中心に攪拌軸を有し、この軸に攪拌羽根を取り付けて粉末の混合を行う形式のミキサー(横型混合機)でレディゲミキサー、プロシェアミキサー等がある。また、上記の混合機の連続型の装置を用いてベース顆粒群に界面活性剤を担持させてもよい。また、上記以外の混合機の連続型の装置として、例えばフレキシミック型((株)パウレック製)、タービュライザー(ホソカワミクロン(株)製)等がある。

【0051】

また、この工程において、非イオン界面活性剤が使用される場合、この界面活性剤の融点を上昇させる作用を有する、融点45~100℃、分子量1千~3万の水溶性非イオン有機化合物(以下、融点上昇剤という)又はこの水溶液を、界面活性剤の添加前、界面活性剤の添加と同時に、界面活性剤の添加途中、又は界面活性剤添加後、あるいは界面活性剤に予め混合して添加することが好ましい。融点上昇剤を添加することで、洗剤粒子群のケーキング性、洗剤粒子群中の界面活性剤のシミ出し性を抑制することができる。本発明で用いることのできる融点上昇剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、プルロニック型非イオン界面活性剤等が挙げられる。

【0052】

融点上昇剤の使用量は、ベース顆粒群100重量部に対して0.5~8重量部が好ましく、0.5~5重量部がより好ましく、1~3重量部が最も好ましい。この範囲が、洗剤粒子群に含有される洗剤粒子の粒子間の凝集の抑制、高速溶解性、及びシミ出し性やケーキング性の抑制の点から好ましい。融点上昇剤の添加方法として、予め界面活性剤と任意の方法で混合して添加すること、又は界面活



性剤の添加後に融点上昇剤を添加することが洗剤粒子群のシミ出し性やケーキング性の抑制に有利である。

【0053】

本工程における混合機内の温度は、界面活性剤の流動点以上に昇温して混合を行えば、より好ましい。なお、界面活性剤の流動点は、JIS K 2269に規定の方法によって測定される。ここで、昇温させる温度としては、界面活性剤の担持を促進させるために添加する界面活性剤の流動点より高ければよいが、実用的な範囲を挙げると流動点を越えて流動点より50℃高い温度までが好ましく、流動点より10℃～30℃高い温度がより好ましい。また、この工程で陰イオン界面活性剤の酸前駆体を添加する場合は、当該陰イオン界面活性剤の酸前駆体が反応できる温度に昇温して混合を行えばより好ましい。

好適な洗剤粒子群を得るための回分式の混合時間、及び連続式の混合における平均滞留時間は、1～20分間が好ましく、2～10分間が更に好ましい。

【0054】

また、界面活性剤の水溶液や水溶性非イオン有機化合物水溶液を添加した場合には余剰の水分を混合中及び／又は混合後に乾燥する工程を有してもよい。

界面活性剤の添加前、界面活性剤の添加と同時に、界面活性剤の添加途中、又は界面活性剤添加後に粉末の界面活性剤及び／又は粉末ビルダーを添加することも可能である。粉末ビルダーを添加することで、洗剤粒子群の粒子径をコントロールすることができ、また洗浄力の向上を図ることができる。特に陰イオン界面活性剤の酸前駆体を添加する場合は該酸前駆体を添加する前にアルカリ性を呈する粉末ビルダーを添加することが中和反応を促進する観点から有効である。尚、ここで言う粉末ビルダーとは、界面活性剤以外の、粉末の洗浄力強化剤を意味し、具体的には、ゼオライト、クエン酸塩等の金属イオン封鎖能を示す基剤や、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ能を示す基剤、結晶性ケイ酸塩等の金属イオン封鎖能・アルカリ能いずれも有する基剤、その他硫酸ナトリウム等のイオン強度を高める基剤等を指す。

【0055】

ここで結晶性ケイ酸塩として、特開平5-279013号公報第3欄第17行

(特に、500～1000℃で焼成して結晶化させたものが好ましい。)、特開平7-89712号公報第2欄第45行、特開昭60-227895号公報第2頁右下欄第18行(特に第2表のケイ酸塩が好ましい。)に記載の結晶性ケイ酸塩を好ましい粉末ビルダーとして用いることができる。ここで、アルカリ金属ケイ酸塩の $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但しMはアルカリ金属を表す。)が0.5～3.2のもの、好ましくは1.5～2.6のものがより好適に用いられる。

当該粉末ビルダーの使用量としては、ベース顆粒群100重量部に対して0.5～12重量部が好ましく、1～6重量部がさらに好ましい。当該洗剤用粉末ビルダーの使用量はこの範囲において、洗剤粒子群に含有される洗剤粒子の単核性を維持し、良好な高速溶解性を得られ、また、粒子径のコントロールも好適である。

#### 【0056】

更に、工程(c)の後に、洗剤粒子群を表面改質する工程を加えることが好ましい。

#### <表面改質工程>

本発明においては、工程(c)により界面活性剤が担持された洗剤粒子群の粒子表面を改質するために、添加時の形態として以下の(1)微粉体、(2)液状物のような種々の表面被覆剤を添加する表面改質工程を一工程あるいは二工程重複して行ってもよい。

本発明の洗剤粒子群の粒子表面を被覆すると、洗剤粒子群の流動性と非ケーキング性が向上する傾向があるため、表面改質工程を設けることは好ましい。表面改質工程で使用される装置は、例えば、工程(c)で例示した混合機が好ましい。以下に表面被覆剤についてそれぞれ説明する。

#### 【0057】

##### (1) 微粉体

微粉体としては、その一次粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均粒径がこの範囲において、洗剤粒子群の粒子表面の被覆率が向上し、洗剤粒子群の流動性と耐ケーキング性の向上の観点から好適である。当該微粉体の平均粒径は、光散乱を利用した方

法、例えばパーティクルアナライザー（堀場製作所製）、又は顕微鏡観察による測定等で測定される。また、該微粉体が高いイオン交換能や高いアルカリ能を有していることが洗浄面から好ましい。

該微粉体としては、アルミノケイ酸塩が望ましく、結晶性、非晶質の何れでも構わない。アルミノケイ酸塩以外では、硫酸ナトリウム、ケイ酸カルシウム、二酸化ケイ素、ペントナイト、タルク、クレイ、非晶質シリカ誘導体、結晶性シリケート化合物等のシリケート化合物のような微粉体も好ましい。また、一次粒子が0.1～10 $\mu$ mの金属石鹸、粉末の界面活性剤（例えばアルキル硫酸塩等）や水溶性有機塩も同様に用いることができる。結晶性シリケート化合物を用いる場合、吸湿や吸炭酸ガスによる結晶性シリケートの凝集等による劣化を防ぐ目的から、結晶性シリケート化合物以外の微粉体と混合して用いることが好ましい。

【0058】

微粉体の使用量としては、洗剤粒子群100重量部に対して0.5～40重量部が好ましく、1～30重量部がより好ましく、2～20重量部が特に好ましい。当該微粉体の使用量はこの範囲において、流動性が向上し、消費者に良好な使用感を与える。

【0059】

## （2）液状物

液状物としては水溶性ポリマーや脂肪酸等の水溶液や溶融物が挙げられる。

【0060】

### （2-1）水溶性ポリマー

水溶性ポリマーとしては、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸とマレイン酸のコポリマー又はその塩等のポリカルボン酸塩等が挙げられる。当該水溶性ポリマーの使用量としては、洗剤粒子群100重量部に対して0.5～10重量部が好ましく、1～8重量部がより好ましく、2～6重量部が特に好ましい。当該水溶性ポリマーの使用量は、この範囲において、洗剤粒子群に含有される洗剤粒子の単核性を維持し、良好な高速溶解性を得られつつ、良好な流動性、耐ケーキング性を示す粉体を得ることができる。

【0061】

## (2-2) 脂肪酸

脂肪酸としては、例えば、炭素数10～22の脂肪酸等が挙げられる。当該脂肪酸の使用量としては、洗剤粒子群100重量部に対して0.5～5重量部が好ましく、0.5～3重量部が特に好ましい。常温で固体のもの場合は、流動性を示す温度まで加温した後に、噴霧して供給することが好ましい。

【0062】

本発明のベース顆粒群は、高嵩密度洗剤組成物の原料として好適に利用することができる。洗剤組成物を製造する際に、工程(c)を行わずに工程(b)で得られたベース顆粒群を必要に応じて界面活性剤を添加しながら、圧密化・造粒処理を行ってもよく、本発明のベース顆粒群の用途は、特に工程(c)のような界面活性剤を担持させるための粒子に限定されるものではない。

【0063】

本明細書において、嵩密度、平均粒径、吸油能、水分、X線粉末回折は次のようにして測定される。

(嵩密度) : JIS K 3362により規定された方法で測定する。

(平均粒径) : JIS Z 8801に規定の篩を用いて求める。例えば、目開きが2000 $\mu$ m、1400 $\mu$ m、1000 $\mu$ m、710 $\mu$ m、500 $\mu$ m、355 $\mu$ m、250 $\mu$ m、180 $\mu$ m、125 $\mu$ mである9段の篩と受け皿を用い、ロータップマシン(HEIKO SEISAKUSHO製、タッピング:156回/分、ローリング:290回/分)に取り付け、100gの試料を10分間振動して篩い分けを行った後、受け皿、125 $\mu$ m、180 $\mu$ m、250 $\mu$ m、355 $\mu$ m、500 $\mu$ m、710 $\mu$ m、1000 $\mu$ m、1400 $\mu$ m、2000 $\mu$ mの順番に受け皿及び各篩上に重量頻度を積算していくと、積算の重量頻度が50%以上となる最初の篩の目開きをa $\mu$ mとし、またa $\mu$ mよりも一段大きい篩の目開きをb $\mu$ mとした時、受け皿からa $\mu$ mの篩までの重量頻度の積算をc%、またa $\mu$ mの篩上の重量頻度をd%とした場合、

(平均粒径) =  $10(50 - (c - d / (\log b - \log a) \times \log b)) / (d / (\log b - \log a))$

にしたがって求めることができる。

なお、用いる篩は測定粉体の粒度分布を正確に見積もることが出来るように適宜調整する。

#### 【0064】

（吸油能：非イオン界面活性剤滴下法）：内部に攪拌翼を備えた内径約5 cm×約15 cmの円筒型混合槽に試料100 gを入れ、350 rpmで攪拌しながら30℃でポリオキシエチレンアルキルエーテル（C12/C14=6/4、EO=7.7、融点=25℃）を約10 g/minの速度で投入する。攪拌動力が最も高くなった時のポリオキシエチレンアルキルエーテルの投入量を吸油能とする。

（水分：赤外線水分計法）：ベース顆粒群（洗剤粒子群）の水分測定は赤外線水分計法により行う。即ち、試料3 gを質量既知の試料皿に0.01 gまではかり採り、赤外線水分計（ケット科学研究所（株）製（赤外線ランプ185 W））により3分間試料の加熱、乾燥を行う。乾燥後、試料皿と乾燥試料の質量を0.01 gまではかる。前記操作により得られた乾燥前後の容器と試料の質量の差分を試料のはかり採り量で除し100を掛けることにより試料中の水分量を計算する。

（X線粉末回折）：理学電気製RU-200PL型のガイガーフレックスRAD-RCを用いて分析する。管電圧40 kV、管電流120 mAにて測定する。

#### 【0065】

##### 【実施例】

なお実施例及び比較例において、得られたベース顆粒群の物性は以下の試験方法により評価した。

（粒子強度）：内径3 cm×高さ8 cmの円柱状の容器に試料20 gを入れ、30回タッピング（筒井理化学器械（株）、TVP1型タッピング式密充填カサ密度測定器、タッピング条件；周期36回/分、60 mmの高さから自由落下）を行い、その時の試料高さ（初期試料高さ）を測定する。その後、加圧試験機にて該容器内に保持した試料の上端面全体を10 mm/minの速度で加圧し、荷重-変位曲線を求める。変位率が5%以下での直線部における傾きに初期試料高さをかけ、加圧面積で除した値を粒子強度とする。

#### 【0066】

また、洗剤粒子群は、以下の試験方法で評価を行った。

(洗浄率) : 特開平 9-241697 号公報第 16 欄第 1 行～第 42 行に記載の方法で行う。

(ケーキング性) : J I S P 3801 に規定される 2 種型ろ紙 (例えば、東洋濾紙 (株) 製「定性 No 2 濾紙」) を用いた縦×横×高さ = 10 cm×6 cm×4 cm の上面が開口した容器を作る。この箱に試料 100 g を入れ、その上にアクリル樹脂板と鉛板 (又は鉄板) の合計重量 15 g + 250 g をのせる。これを温度 30℃、湿度 80% の恒温恒湿器中に放置し、7 日後にケーキング状態について判定を行う。判定は、以下のようにして通過率を求めることによって行う。通過率が高いほど、ケーキング性が低く、洗剤粒子群として好ましい物性である。

(通過率) : 試験後の試料を篩 (J I S Z 8801 規定の目開き 4760 μm) 上に静かにあけ、通過した粉末の重量を計り、試験後の試料に対する通過率を求める。

【0067】

(シミ出し性) : J I S P 3801 に規定される 2 種型ろ紙 (例えば、東洋濾紙 (株) 製「定性 No 2 濾紙」) を用いた縦×横×高さ = 10 cm×6 cm×4 cm の上面が開口した容器を作る。該容器の底面のサンプル充填面に油性マーカー ( (株) 内田洋行製「マジックインキ M700-T1」) を用い対角線方向に線幅 0.5～1.0 mm の線を引く。該容器に試料 100 g を充填し、その上にアクリル樹脂板と鉛板 (又は鉄板) の合計重量 15 g + 250 g をのせる。これを防湿容器に入れ、温度 30℃ 恒温器中に放置し、7 日後に油性マーカーのにじみ具合を目視判定することにより、シミだし性を判定した。判定基準は以下の通り。

ランク 5 : 油性マーカーのにじみ幅が 2 cm 以上 ;

ランク 4 : 油性マーカーのにじみ幅が 1 cm 以上 ;

ランク 3 : 油性マーカーのにじみ幅が 0.5 cm 以上 ;

ランク 2 : 油性マーカーのにじみがわずかに認められる ;

ランク 1 : 油性マーカーのにじみが認められない。

【 0 0 6 8 】

## 実施例 1

(ベース顆粒群の調製)

下記の手順にて実施例 1 のベース顆粒群を作製した。ベース顆粒群の組成(重量%)は表 1 に示した通りである。

脱イオン水を攪拌翼を有した混合槽に加え、水温が 5 5℃に達した後に、被膜形成阻止剤である塩化ナトリウム(やき塩:日本製塩(株)製)を添加して 1 5 分間攪拌した。更に硫酸ナトリウム(無水中性芒硝:四国化成(株)製)、亜硫酸ナトリウム(亜硫酸ソーダ:三井東圧(株)製)、蛍光染料(チノパール CBS-X:チバスペシャリティケミカルス社製)を添加して 1 5 分間攪拌した。炭酸ナトリウム(デンス灰:セントラル硝子(株)製)を添加し 1 5 分間攪拌後、4 0 重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液(平均分子量 1 0 0 0 0 :花王(株)製)を添加した。更に 1 5 分間攪拌した後に、結晶性アルミノケイ酸ナトリウム(トヨビルダー:東ソー製)を添加し、3 0 分間攪拌して均質なスラリーを得た。このスラリーの最終温度は 5 8℃であった。また、このスラリー中の水分は 4 8 重量%であった。このスラリーを噴霧乾燥してベース顆粒群を得た。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

組 成	実 施 例							比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
塩化ナトリウム 臭化ナトリウム	4.0	4.0	4.0	5.2	2.0	1.0	4.0	0.0	0.0	0.1	32.0
炭酸ナトリウム	26.0	26.0	26.0	22.4	26.0	26.0	26.0	26.0	28.9	26.0	18.0
硫酸ナトリウム	22.6	27.0	23.0	16.5	24.6	26.0	22.6	26.6	21.2	24.5	15.0
亜硫酸ナトリウム	1.0	0.0	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0
結晶性7% ナトリウム	36.0	33.0	26.0	42.2	36.0	36.0	36.0	36.0	32.2	32.0	25.0
ポリアクリル酸ナトリウム	6.0	6.0	6.0	7.8	6.0	6.0	6.0	6.0	10.0	12.0	3.0
蛍光染料	0.4	0.0	0.4	0.4	0.0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
P型結晶性7% ナトリウム	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
水分	4.0	4.0	3.6	4.6	4.4	3.6	4.0	4.0	6.2	4.0	5.6
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ポリマー/阻止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	3.0	6.0	1.5	∞	∞	120.0	0.09

【0070】

(洗剤粒子群の調製)

80℃の混合下において、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（エマルゲン 108KM、EO=8.5、花王（株）製）13重量部、ポリエチレングリコール（



K-PEG6000、平均分子量 8500、花王（株）製）1.5 重量部、パルミチン酸ナトリウム 0.5 重量部に相当するパルミチン酸（ルナック P-95、花王（株）製）及び LAS-Na 1.5 重量部に相当する LAS 酸前駆体（ネオペレックス FS、花王（株）製）、並びに中和剤として水酸化ナトリウム水溶液を混合することにより、含水界面活性剤混合液を作製した。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 20 L、ジャケット付き）に上記ベース顆粒群 50 重量部を投入し、主軸（150 rpm）とチョッパー（4000 rpm）の攪拌を開始した。尚、ジャケットに 80℃ の温水を 10 L / 分で流した。そこに、上記含水界面活性剤混合物を 2 分間で投入し、その後 4 分間攪拌を行った後、結晶性ケイ酸塩（SKS-6、クラリアントジャパン（株）製）8 重量部、非晶質アルミノケイ酸塩（トヨエスタ、東ソー（株）製）4 重量部及び結晶性アルミノケイ酸塩（トヨビルダー、東ソー（株）製）8 重量部を添加して 2 分間表面操作を行った。さらに、結晶性アルミノケイ酸塩 1 重量部及び酵素造粒物 1 重量部を添加することによって洗剤粒子群を得た。得られたベース顆粒群の組成及び物性、洗剤粒子群の評価結果を表 1、2 に示す。

【0071】

【表 2】

	実 施 例								比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
スリ-水分 [%]	48	51	48	42	49	49	48	—	48	40	48	48
溶解率* [%]	100	100	100	100	100	100	100	—	—	—	100	100
平均粒径 [ $\mu$ m]	250	220	250	250	250	250	250	—	270	230	270	250
嵩密度 [g/L]	540	510	530	700	570	560	550	—	520	620	510	500
粒子強度[kg/cm <sup>2</sup> ]	210	130	190	370	200	250	200	—	300	270	300	260
吸油能 [g/g]	0.46	0.46	0.49	0.33	0.35	0.29	0.41	—	0.15	0.12	0.08	0.45
平均粒径 [ $\mu$ m]	300	280	320	340	330	300	290	—	430	370	460	300
ケ-キ-ン 性 [%]	100	100	100	100	100	100	100	100	83	75	70	95
シミ出し	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	3	1
生 地 物 性												
洗 剤 粒 子												

\*：被膜形成阻止剤の溶解率

【0072】

実施例 2～7、比較例 1～4

同様の手法を用いて実施例 2～7、比較例 1～4 のベース顆粒群及び洗剤粒子群を作製した。各ベース顆粒群の組成及び物性、洗剤粒子群の評価結果を表 1、2 に示す。実施例 3 の P 型結晶性アルミノケイ酸塩としては、Doucil A24 (Crosfield 社製) を用い、トヨビルダーと同時に添加した。

## 【0073】

(洗剤組成物の調製)

## 実施例 8

実施例 1 の洗剤粒子群 100 重量部、漂白剤 3 重量部、漂白活性化剤 2 重量部、セルラーゼ 1 重量部及びプロテアーゼ 1 重量部を混合して実施例 8 の洗剤組成物を得た。漂白剤としては、過炭酸ナトリウム（三菱ガス化学（株）製）を用いた。漂白活性化剤は特開平 8-3593 号公報第 18 欄第 14～37 行記載のものを用いた。セルラーゼは特開平 6-343461 号公報記載のアルカリセルラーゼを使用し、そしてプロテアーゼは特開平 5-25492 号公報記載のアルカリプロテアーゼ K-16 を使用した。かかる酵素は以下の方法により酵素粒子として使用した。

## 【0074】

セルラーゼ：結晶性アルミノケイ酸塩（トヨビルダー、東ソー（株）製）67 重量部、ポリアクリル酸ナトリウム水溶液（分子量 2 万、花王（株）製）11 重量部、糖類（マルトリッチ MR-25、昭和産業（株）製）11 重量部、セルラーゼ 11 重量部と水から、スラリー水分 55 重量%のスラリーを調製した。加圧式のスプレーノズルを用いて、噴霧圧 2.5 MPa でスラリーを噴霧した。向流式の噴霧乾燥塔（直径 3 m、塔高 10 m）にて、送風量  $100 \text{ m}^3 / \text{分}$ 、送風温度  $150^\circ\text{C}$ 、スラリー噴霧量  $200 \text{ kg} / \text{Hr}$  で噴霧乾燥を行った。得られた粒子から篩を用いて  $1410 \mu\text{m}$  以上の粒子を取り除き、水分値 4.1 重量%の酵素粒子を得た。

## 【0075】

プロテアーゼ：結晶性アルミノケイ酸塩（トヨビルダー、東ソー（株）製）57 重量部、ポリアクリル酸ナトリウム水溶液（分子量 1 万、花王（株）製）10 重量部、硫酸ナトリウム（無水中性芒硝：四国化成（株）製）4 重量部、糖類（マルトリッチ MR-25、昭和産業（株）製）4 重量部、ポリエチレングリコール（K-PEG6000、平均分子量 8500、花王（株）製）5 重量部、プロテアーゼ 20 重量部と水からスラリー水分 50 重量%のスラリーを調製した。セルラーゼと同条件にて噴霧乾燥を行った。次いで、篩を用いて  $125 \mu\text{m}$  以下の粒子と 710

$\mu\text{m}$ 以上の粒子を取り除き、水分値 3.8 重量%の酵素粒子を得た。

【0076】

吸油能の結果から明らかなように、被膜形成阻止剤である塩化ナトリウム若しくは臭化ナトリウムを必要量含有してなる実施例 1～7 のベース顆粒群は、かかる成分を含有していないそれに対して高い吸油能を有している。その結果、洗剤粒子群のケーキング性、シミ出し性も抑制される。なお、実施例 1～7 においては、塩化ナトリウム又は臭化ナトリウムの含有量が適性量なので、洗浄率にも影響を与えない。また、水溶性ポリマーの量に対して塩化ナトリウムの量が少ない比較例 3 では吸油能が低く、塩化ナトリウム配合の効果があまり顕れていない。塩化ナトリウムの量が水溶性ポリマーの量に対して極めて多い比較例 4 では吸油能は高くなり、ケーキング性及びシミ出しが抑制されるが、洗浄性能が著しく低下する。また、実施例 8 の洗剤組成物に関しても、ケーキング性、シミ出しに問題はなく、洗浄性能は良好であった。

【0077】

比較例 1～3 におけるベース顆粒群を SEM 観察、EDS にて解析したところ、粒子内側に結晶性アルミノケイ酸ナトリウムの比率が高く、水溶性ポリマー及び水溶性塩類は粒子表面近くに多く存在した被覆型の粒子構造を有していることが確認された。また、実施例 1～6 においては、添加した塩化ナトリウムが粒子表面に存在していることが明らかとなった。また実施例 1～6 及び比較例 4 のベース顆粒群について X 線粉末回折を行ったところ、 $2\theta = 31.7^\circ$  及び  $45.5^\circ$  に強いピークが検出されたが、これは塩化ナトリウムの結晶に由来するものである。

また、実施例及び比較例における洗剤粒子群は、いずれも単核性洗剤粒子群を含んでいた。

【0078】

【発明の効果】

被膜形成阻止剤をスラリーに配合して得られる本発明のベース顆粒群、洗剤粒子群は、優れた溶解性を有し、十分な嵩密度を持ちながら、更に極めて高い吸油能を持つ。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

コンパクト洗剤に用いるために十分な嵩密度を有した上で、更に吸油能が極めて大きいベース顆粒群を提供すること。

【解決手段】

(A) 水溶性ポリマー、(B) 被膜形成阻止剤及び(C) 被膜形成阻止剤以外の水溶性塩類を含有してなるスラリーを噴霧乾燥して得られる、界面活性剤含有量が0～10重量%の界面活性剤担持用ベース顆粒群。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名	花王株式会社